

Water based inks containing near infrared fluorophoresPatent Number: ☒ US5614008

Publication date: 1997-03-25

Inventor(s): KRUTAK SR JAMES J (US); ESCANO NELSON Z (US)

Applicant(s):

Requested Patent: ☐ WO9715634

Application

Number: US19950546973 19951023

Priority Number(s): US19950546973 19951023

IPC Classification: C09D11/00; C08F20/00; C08L67/02

EC Classification: C08G63/685D2, C08G63/688D2, C09D11/00B, C09D11/00C, C09D11/10D4Equivalents: AU7449896, BR9611165, DE69603972D, DE69603972T, ☐ EP0857197 (WO9715634), B1, JP11513743T, ZA9608872**Abstract**

The present invention provides inks which contain a near infrared fluorophoric compound incorporated into a water-dissipatable polyester backbone. The inks of the present invention are preferably colorless or "invisible" but could be made slightly colored if desirable. Specifically, the inks of the present invention comprise: A. between about 1 and 10 weight percent of at least one water-dissipatable polyester having from about 0.1 ppm by weight to about 10% by weight of a thermally stable near infrared fluorophoric compound copolymerized therein; B. between about 5 and 75 weight percent of at least aliphatic humectant; C. between about 0 and 15 weight percent of at least one lower aliphatic alcohol of no more than 3 carbon atoms; D. water and optionally up to about 2 weight percent of one or more additives; wherein the weight percentages of components A-D equal 100%.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

for D1

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

009D 11/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96199105.4

[43]公开日 1999年1月20日

[11]公开号 CN 1205731A

[22]申请日 96.10.18 [21]申请号 96199105.4

[30]优先权

[32]95.10.23 [33]US[31]08/546,973

[86]国际申请 PCT/US96/16635 96.10.18

[87]国际公布 WO97/15634 英 97.5.1

[85]进入国家阶段日期 98.6.18

[71]申请人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72]发明人 N·Z·埃斯卡诺

老 J·J·克卢塔克

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 周慧敏

权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 含有近红外荧光团的水基油墨

[57]摘要

本发明提供了含有掺入到水可分散的聚酯骨架中的近红外荧光化合物的油墨。本发明的油墨优选是无色或“看不见”的,但如果需要也可以制成另外带颜色的。具体地,本发明的油墨包括:(A)1—10%(重量)的至少一种水可分散聚酯,它具有 0.1ppm—10%(重量)共聚在其中的热稳定的近红外荧光化合物;(B)5—75%(重量)的至少一种脂族润湿剂;(C)0—15%(重量)的至少一种不多于 3 个碳原子的低级脂族醇;(D)水和任选最高达 2%(重量)的一种或多种添加剂;其中组分 A—D 的重量百分数等于 100%。

权 利 要 求 书

1. 油墨组合物, 包括:

A. 1-10% (重量) 的至少一种水可分散的聚酯, 其包括:

(i) 至少一种二羧酸的单体残基;

(ii) 以全部酸、羟基和氨基当量的总量计, 4-25% (摩尔) 的含有至少一个键连到芳香环上的磺化基团的至少一种双官能基团磺基单体的单体残基, 其中功能基团是羟基、羧基、羧酸酯或氨基;

(iii) 至少一种二元醇或二元醇和二胺混合物的单体残基; 和任选地,

(iv) 至少一种选自羟基羧酸、氨基羧酸和氨基链烷醇的双官能单体反应物的单体残基;

条件是: 至少 20% 键连该单体单元的基团是酯键; 所述的水可分散的聚酯具有 0.1ppm-10% (重量) 共聚在其中的热稳定的近红外荧光化合物;

B. 5-75% (重量) 的至少一种粘合剂;

C. 0-15% (重量) 的至少一种不多于 3 个碳原子的低级脂族醇;

D. 水和任选最高达 2% (重量) 的一种或多种添加剂;

其中组分 A-D 的重量百分数等于 100%。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中所述的水可分散的聚酯是磺基聚酯并且其中组分 (iii) 的二元醇以 100% (摩尔) 二元醇计含有:

(a) 至少 15% (摩尔) 的式 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 的二元醇, 其中 n 是 2-20, 或 (b) 0.1-15% (摩尔) 的式 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 的聚(乙二醇), 其中 n 是 2-500, 条件是: 上述聚(乙二醇)的摩尔百分数与 n 值成反比。

3. 权利要求 1 的组合物, 其含有:

A. 所述的水可分散的聚酯;

B. 45-75% (重量) 的所述润湿剂;

C. 2-15% (重量) 的所述低级脂肪醇;

D. 水; 0.01-0.50% (重量) 的至少一种腐蚀抑制剂; 和 0.01-0.30% (重量) 的至少一种生物杀伤剂。

4. 权利要求 1 的组合物, 其还含有:

A. 所述的水可分散的聚酯;

B. 20-60% (重量) 的所述润湿剂;

C. 0.50-1.5% (重量) 的至少一种表面活性剂;

D. 水; 0.01-0.50% (重量) 的至少一种腐蚀抑制剂; 和 0.01-0.30% (重量) 的至少一种生物杀伤剂。

5. 权利要求 1 的油墨组合物, 其含有:

A. 所述的水可分散的聚酯;

B. 4-8% (重量) 的所述润湿剂;

C. 0.35 - 0.65% (重量) 的至少一种表面活性剂;
 D. 水; 0.75 - 1.25% (重量) 的至少一种消泡剂; 0.01 - 0.50% (重量) 的至少一种腐蚀抑制剂; 和 0.01 - 0.30% (重量) 的至少一种生物杀伤剂。

6. 权利要求 1 的油墨组合物, 其含有:

A. 所述的水可分散的聚酯;

B. 30 - 50% (重量) 的至少一种所述润湿剂;

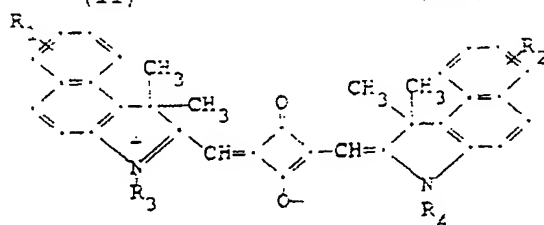
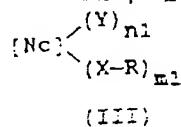
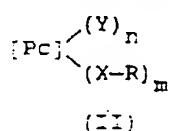
C. 5 - 15% (重量) 的至少一种所述醇;

D. 水; 0.01 - 0.50% (重量) 的至少一种腐蚀抑制剂; 和 0.01 - 0.30% (重量) 的至少一种生物杀伤剂。

7. 权利要求 1 的油墨组合物, 其中所述的润湿剂选自: 乙二醇, 丙二醇, 丁二醇, 甘油, M_n 为 200 - 10000 的式 $H-(OCH_2-CH_2)_n-OH$ 的聚(乙二醇), M_n 为 250 - 5000 的聚(乙二醇)甲基醚, 聚乙烯醇, 聚乙烯基吡啶, 和聚乙烯基吡咯烷酮, 和其混合物。

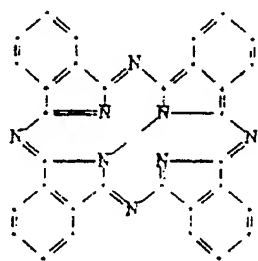
8. 权利要求 1 的油墨组合物, 其中所述的润湿剂选自: 乙二醇, 丙二醇, 丁二醇, 甘油, 其中 n 是 2 - 6 的式 $H-(OCH_2-CH_2)_n-OH$ 的聚(乙二醇), 和其混合物。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中该近红外荧光化合物选自: 酞菁、萘菁和 squaraines 和相应于下面式 II、III 和 IV 的化合物:

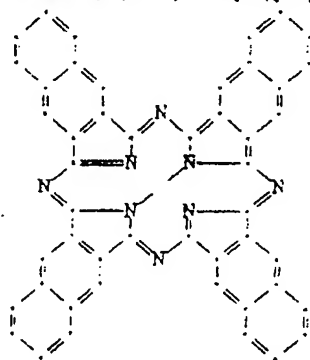


IV

其中 Pc 和 Nc 表示式 IIa 和 IIIa 的酞菁和 2,3-萘菁部分,



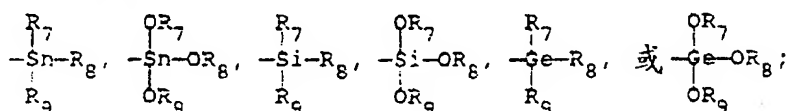
IIa



IIIa

分别地, 其共价地键连到氢或各种金属、卤代金属、有机金属基团、和氧化金属上, 包括 AlCl , AlBr , AlF , AlOH , AlOR_5 , AlSR_5 , Fe , $\text{Ge}(\text{OR}_5)_2$, GaCl , GaBr , GaF , GaOR_5 , GaSR_5 , Pb , InCl , Mg , Mn , SiCl_2 , SiF_2 , SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{OR}_5)_2$, $\text{Si}(\text{OR}_5)_2$, $\text{Sn}(\text{SR}_5)_2$, $\text{Si}(\text{SR}_5)_2$ 和 Zn ,

其中 R_5 和 R_6 选自: 氢、烷基、芳基、芳酰基、杂芳基、低级链烷酰基、三氟乙酰基、下式的基团:

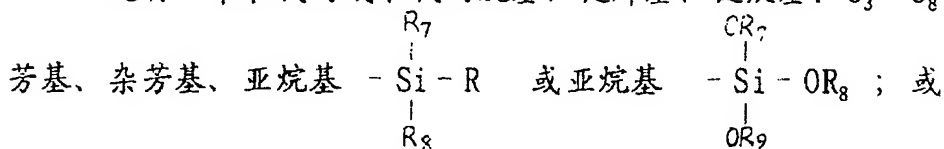


R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地选自: 烷基、苯基、或低级烷基、低级烷氧基或卤素取代的苯基;

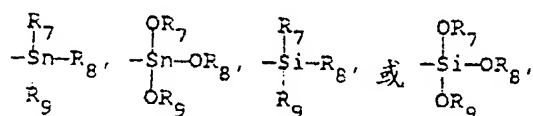
X 选自: 氧、硫、硒、碲或式 $\text{N}-\text{R}_{10}$ 的基团, 其中 R_{10} 是氢、环烷基、烷基、酰基、烷基磺酰基、或芳基, 或者 R_{10} 和 R 一起与连接它们的氮原子形成脂肪族或芳香族的环;

Y 选自: 烷基、芳基、卤素或氢;

R 选自: 未取代的或取代的烷基、链烯基、链炔基、 C_3-C_8 环烷基、

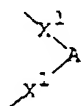


$-(\text{X}-\text{R})_n$ 是烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、或选自下式的基团:
 $-\text{X}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_z\text{R}^1$,



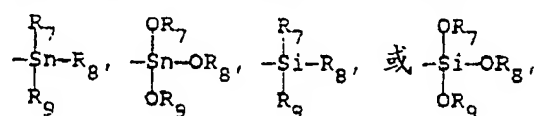
其中 R^1 是氢或定义如上的 R ; z 是 1-4 的整数;

或 2 个 $-(\text{X}-\text{R})_n$ 一起可以形成下式的二价取代基:



其中 X^1 各自独立地选自: $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{N}-\text{R}_{10}$, 和 A 选自: 亚乙基, 亚丙基, 三亚甲基, 和用 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、芳基和环烷基取代的以上基团, 1,2-亚苯基和含有 1-3 个选自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或卤素取代基的 1,2-亚苯基;

R_1 和 R_2 各自独立地选自: 氢、低级烷基、低级烷氧基、卤素、芳氧基、低级烷硫基、芳硫基、低级烷基磺酰基、芳基磺酰基、低级烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、环烷基磺酰基氨基、羧基、未取代的和取代的氨基甲酰基和氨磺酰基、低级烷氧基羰基、羟基、低级烷酰氧基、



R_3 和 R_4 各自独立地选自: 氢、低级烷基、链烯基或芳基; n 是 0-12 的整数; n_1 是 0-24 的整数, m 是 4-16 的整数; m_1 是 0-16 的整数, 条件是: $n+m$ 和 n_1+m 分别是 16 和 24. 以存在至少一个聚酯反应基团为条件.

10. 权利要求 9 的组合物, 其中该近红外荧光化合物是式 IV 的 squaraine, 其中 R_1 和 R_2 各自独立地是羧基或低级烷氧基羰基.

11. 权利要求 9 的油墨组合物, 其中该近红外荧光团选自: 式 II 的酞菁、式 III 的萘菁和其混合物.

12. 权利要求 9 的组合物, 其中该近红外荧光化合物是式 III 的 2,3-萘菁化合物, 其中 Y 是氢, n_1 是 24, m_1 是 0.

13. 权利要求 11 的组合物, 其中该近红外荧光化合物是式 III 的 2,3-萘菁化合物, 其中萘菁部分键连到 $SiCl_2$, $Si(OH)_2$, 或 $Si(OR_6)_2$ 上.

14. 权利要求 11 的组合物, 其中该近红外荧光化合物是式 II 的酞菁化合物, 其中 X 是氧, R 是芳基, Y 是氢, m 是 4, n 是 12; 并且其中酞菁部分键连到 $AlCl$, $AlOH$, $AlOCOCF_3$, $AlOR_5$, $SiCl_2$, $Si(OH)_2$, 或 $Si(OR_6)_2$ 上.

15. 权利要求 9 的油墨组合物, 其中所述的近红外荧光化合物共价键连到选自下面的部分上: 氢、 $AlCl$, $AlBr$, AlF , $AlOH$, $AlOR_5$, $AlSR_5$, $Ge(OR_6)_2$, $GaCl$, $GaBr$, GaF , $GaOR_5$, $GaSR_5$, Mg , $SiCl_2$, SiF_2 , $SnCl_2$, $Sn(OR_6)_2$, $Si(OR_6)_2$, $Sn(SR_6)_2$, $Si(SR_6)_2$ 和 Zn .

16. 一种看不见地标记制品的方法, 包括将权利要求 1-15 的油墨组合物涂覆到所述制品上.

说明书

含有近红外荧光团的水基油墨

发明领域

本发明涉及适用于通过按需滴加 (DOD) 和连续打印方法喷墨打印的含水油墨配方, 该油墨配方含有具有近红外荧光团共聚在其中的磺基聚酯/酰胺。

发明背景

在制品表面上提供人眼力实际上看不见的用于识别、鉴定、分类等的清晰记号是非常需要的。US5093147; US5336714 公开了使用某些近红外荧光化合物, 该化合物在可见光范围 400-700 毫微米 (nm) 具有最小的辐射的光吸收并且在近红外范围 700-900 毫微米 (nm) 具有强的光吸收同时伴有荧光性从而产生比激发波长更长波长的荧光辐射。可是, 没有公开适用于喷墨打印的含水油墨配方, 并且由这些化合物形成的记号对日光/紫外 (UV) 光的稳定性不足以允许适用于清晰记号所需要的实际记号速度。

在 US5336714 中使用的聚合组合物的特点在于近红外荧光团 (NIRF) 被共聚在其中, 因此是不可以从该聚合组合物中被萃取、渗出、升华或浸出的。其中提到的酞菁和萘菁的特点在于它们提供了比在 US5093147 中使用的已知花青激光染料具有改进的 UV 光稳定性。可是, US5093147 在使用该含共聚 NIRF 化合物的聚合组合物配制适用于喷墨打印的水基油墨方面没有提供任何帮助。

US4540595 提供了一种在近红外有荧光并且用于标记文件 (例如用于自动识别的银行支票) 的油墨。所使用的染料是将蓝色赋予被标记物并且是看不见的吩噻嗪 (例如硝酸 3,7-双(二乙基氨基)吩噻嗪鎓)。

已经使用了某些无机稀土化合物 (钕 (Nd)、铒 (Er) 和镱 (Yb) 为代表) 以便将可以在红外光中激活的荧光记号赋予数据卡 (US4202491)。由这些不可溶稀土金属制备的油墨易于堵塞油墨喷嘴引起差的打印启动, 因此通常不能实用。

在 US5093147 中, 公开了使用某些已知的聚次甲基 (花青) 激光染料用于在制品表面上打印上红外荧光看不见记号的油墨。可是, 这些所用的染料具有褪色或当短时间暴露于紫外光时分解的缺点, 因此使得该

标记方法变差。

已知 (US3630941) 某些 16, 17-二烷氧基紫萸酮 (也称为二苯并萸酮) 尽管它们在固体状态时没有荧光性, 但当其溶解于各种底物中时作为红外荧光标记是有用的。这些高分子化合物基本上是不溶于水的, 因此对于用于喷墨打印的水基油墨配方没有用。此外, 这些化合物对低于 700 毫微米波长的光具有显著的吸收, 因此通常不能提供看不见的记号。

日本公开专利申请 03-79683 公开了含红外吸收萘菁化合物的油墨配方, 该配方对打印条码和标识文件以防窜改和伪造是有用的。各种可熔融的蜡和热塑性树脂在与醇和芳香烃结合以便制备非水油墨中用作载色剂。该高分子量萘菁化合物基本上是不溶于水的并且对于配制用于直接喷墨打印的含水油墨是没有用的。在该申请中提到的标记方法没有利用该萘菁暴露于红外辐射时的荧光性, 而是仅依靠红外辐射的吸收。

US5336714 公开了 20-35% (重量) 水可分散的磺基聚酯分散在水 (65-80% (重量)) 中的含水涂料组合物, 该聚酯具有 0.1ppm-10% (重量) 共聚其中的热稳定的近红外荧光化合物。公开的该油墨配方 (实施例 7) 适用于用下拉杆涂覆底物 (例如纸张), 但不适用于喷墨打印, 因为堵塞或粘附喷嘴。

发明的描述

本发明涉及适用于喷墨打印的含水油墨组合物, 包括:

A. 1-10% (重量) 的至少一种水可分散的聚酯, 其包括:

(i) 至少一种二羧酸的单体残基;

(ii) 以全部酸、羟基和氨基当量的总量计, 4-25% (摩尔) 的含有至少一个键连到芳香环上的磺化基团的至少一种双官能基团磺基单体的单体残基, 其中功能基团是羟基、羧基、羧酸酯或氨基;

(iii) 至少一种二元醇或二元醇和二胺混合物的单体残基; 和任选地,

(iv) 至少一种选自羟基羧酸、氨基羧酸和氨基链烷醇的双官能单体反应物的单体残基;

条件是: 至少 20% 键连该单体单元的基团是酯键; 所述的水可分散的聚酯具有 0.1ppm-10% (重量) 共聚在其中的热稳定的近红外荧光化合物;

B. 5-75% (重量) 的至少一种粘合剂;

C. 0-15% (重量) 的至少一种不多于 3 个碳原子的低级脂族醇;

D. 水和任选最高达 2% (重量) 的一种或多种添加剂;

其中该重量百分数是基于组分 A-D 的总重量计算的。

在优选的实施方案中, 组分 A 是水可分散的磺基酯, 组分 (iii) 包

括: (a)以二元醇单体残基的总摩尔计, 至少 15% 的式 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 的二元醇, 其中 n 是 2-20, 或 (b)以二元醇单体残基或二元醇和二胺残基的总摩尔计, 0.1-15% 的式 $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 的聚(乙二醇), 其中 n 是 2-500, 条件是: 上述残基的摩尔百分数与 n 值成反比。

该水可分散的聚酯是能够形成静电稳定的粒径为 200-800Å 胶体的任何聚酯。该聚酯优选是 US5336714 中所使用的水可分散的磺基聚酯/酰胺。

本发明的组合物可以用于各种能够使用水基油墨的打印机。

例如, 对于通过压电脉冲方法按需滴加 (DOD) 喷墨打印有用的油墨组合物包括:

A. 1-10% (重量) 的所述的至少一种水可分散的聚酯, 该聚酯具有 0.1ppm-10% (重量) 共聚在其中的热稳定的近红外荧光化合物;

B. 45-75% (重量) 的所述的至少一种粘合剂或润湿剂;

C. 2-15% (重量) 的至少一种低级醇;

D. 0.01-0.50% (重量) 的至少一种腐蚀抑制剂;

E. 0.01-0.30% (重量) 的至少一种生物杀伤剂;

F. 水, 其中该重量百分数是根据组分 A-F 的总重量计算的。

另一个对于通过所谓起泡喷射方法按需滴加 (DOD) 喷墨打印特别有用的优选油墨组合物包括:

A. 1-10% (重量) 的所述的至少一种水可分散的聚酯, 该聚酯具有 0.1ppm-10% (重量) 共聚在其中的热稳定的近红外荧光化合物;

B. 20-60% (重量) 的所述的至少一种润湿剂;

C. 0.50-1.5% (重量) 的至少一种表面活性剂;

D. 0.01-0.5% (重量) 的至少一种腐蚀抑制剂;

E. 0.01-0.3% (重量) 的至少一种生物杀伤剂;

F. 水, 其中该重量百分数是根据组分 A-F 的总重量计算的。

对于使用 Scitex 喷墨成象体系 (Scitex Digital Printing, Inc., Dayton, Ohio 45420-4099) 连续喷墨打印特别有用的优选油墨组合物包括:

A. 1-10% (重量) 的所述的至少一种水可分散的聚酯, 该聚酯具有 0.1ppm-10% (重量) 共聚在其中的热稳定的近红外荧光化合物;

B. 4-8% (重量) 的所述的至少一种润湿剂;

C. 0.35-0.65% (重量) 的至少一种表面活性剂;

D. 0.75-1.25% (重量) 的至少一种消泡剂;

E. 0.01-0.50% (重量) 的至少一种腐蚀抑制剂;

F. 0.01-0.3% (重量) 的至少一种生物杀伤剂;

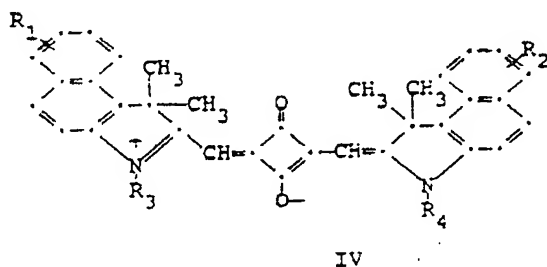
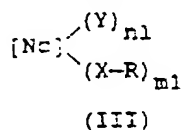
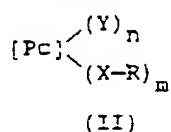
G. 水, 其中 A-G 组分重量百分数等于 100%。

最后, 用于单喷嘴连续喷墨打印机 (例如 Codebox 2, 由 Amjet, Domino Amjet, Inc., Gurnee, IL 60031 提供) 的优选油墨组合物包括:

- A. 1 - 10% (重量) 的至少一种水可分散的聚酯, 该聚酯具有 0.1ppm - 10% (重量) 共聚在其中的热稳定的近红外荧光化合物;
- B. 30 - 50% (重量) 的至少一种润湿剂;
- C. 5 - 15% (重量) 的所述的至少一种低级脂肪醇;
- D. 0.01 - 0.50% (重量) 的至少一种腐蚀抑制剂;
- E. 0.01 - 0.30% (重量) 的至少一种生物杀伤剂;
- F. 水, 其中组分 A-F 的重量百分数等于 100%.

组分 A 的聚酯优选是磺基聚酯和/或磺基聚酯酰胺. 其中没有掺入近红外荧光化合物的该水可分散的聚酯描述于美国专利号 3734874; 3779993; 3828010; 3546008; 4233196; 和 4435220 中.

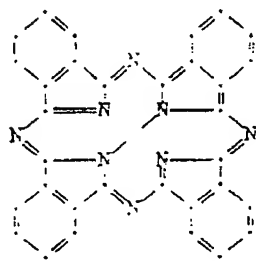
在本发明实践中有用的优选近红外荧光化合物选自酞菁、萘菁和 squaraines (方形酸的衍生物) 和相应于下面式 II、III 和 IV 的化合物:



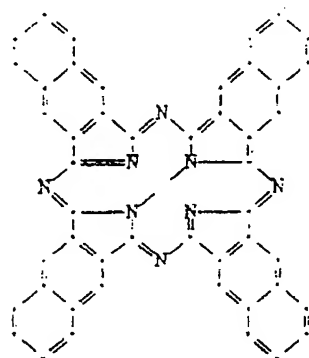
其中 Pc 和 Nc 表示式 IIa 和 IIIa 的酞菁和萘菁部分,

酞菁

2,3-萘菁



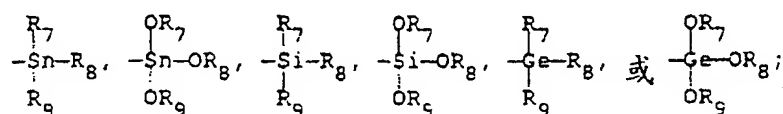
IIa



IIIa

分别地, 其共价地键连到氢或各种金属、卤代金属、有机金属基团、和氧化金属上, 包括 AlCl 、 AlBr 、 AlF 、 AlOH 、 AlOR_5 、 AlSR_5 、 Fe 、 $\text{Ge}(\text{OR}_6)_2$ 、 GaCl 、 GaBr 、 GaF 、 GaOR_5 、 GaSR_5 、 Pb 、 InCl 、 Mg 、 Mn 、 SiCl_2 、 SiF_2 、 SnCl_2 、 $\text{Sn}(\text{OR}_6)_2$ 、 $\text{Si}(\text{OR}_6)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{SR}_6)_2$ 、 $\text{Si}(\text{SR}_6)_2$ 和 Zn ,

其中 R_5 和 R_6 选自: 氢、烷基、芳基、芳酰基、杂芳基、低级链烷酰基、三氟乙酰基、下式的基团:



R_7 、 R_8 和 R_9 各自独立地选自: 烷基、苯基、或低级烷基、低级烷基基或卤素取代的苯基;

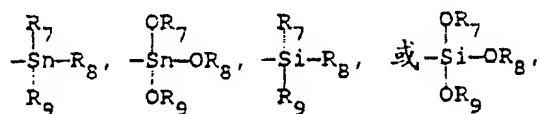
X 选自: 氧、硫、硒、碲或式 $\text{N}-\text{R}_{10}$ 的基团, 其中 R_{10} 是氢、环烷基、烷基、酰基、烷基磺酰基、或芳基, 或者 R_{10} 和 R 一起与连接它们的氮原子形成脂肪族或芳香族的环;

Y 选自: 烷基、芳基、卤素或氢;

R 选自: 未取代的或取代的烷基、链烯基、链炔基、 C_3-C_8 环烷基、

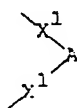
芳基、杂芳基、亚烷基 $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{Si}-\text{R} \\ | \\ \text{R} \end{array}$ 或亚烷基 $\begin{array}{c} \text{OR}_7 \\ | \\ -\text{Si}-\text{OR}_8 \\ | \\ \text{OR}_9 \end{array}$; 或

$(\text{X}-\text{R})_n$ 是烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、或选自下式的基团:
 $\text{X}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{R}^1$,



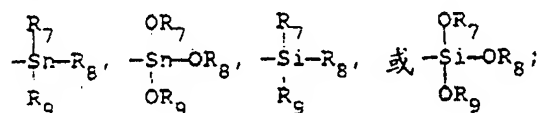
其中 R^1 是氢或定义如上的 R ; Z 是 1-4 的整数;

或 2 个 $(\text{X}-\text{R})_n$ 一起可以形成下式的二价取代基:



其中 X^1 各自独立地选自: $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 或 $-\text{N}-\text{R}_{10}$, 和 A 选自: 亚乙基, 亚丙基, 三亚甲基, 和用 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基、芳基和环烷基取代的以上基团, 1,2-亚苯基和含有 1-3 个选自 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 烷氧基或卤素取代基的 1,2-亚苯基;

R_1 和 R_2 各自独立地选自: 氢、低级烷基、低级烷氧基、卤素、芳氧基、低级烷硫基、芳硫基、低级烷基磺酰基、芳基磺酰基、低级烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、环烷基磺酰基氨基、羧基、未取代的和取代的氨基甲酰基和氨磺酰基、低级烷氧基羰基、羟基、低级烷酰氧基、



R_3 和 R_4 各自独立地选自: 氢、低级烷基、链烯基或芳基; n 是 0-12 的整数; n_1 是 0-24 的整数, m 是 4-16 的整数; m_1 是 0-16 的整数, 条件是: $n+m$ 和 n_1+m_1 分别是 16 和 24。

在本发明这方面的优选实施方案中, m 是 4-12; m_1 是 0-8; 条件是: 在取代基 $(Y)_n$ 、 $(Y)_{n_1}$ 和 $(-X-R)_m$ 的定义中, 当 n 、 n_1 和 m_1 分别是 0 时, 这些取代基不存在。取代基 $(X-R)_m$ 和 $(Y)_n$ 存在于化合物 IIa 的周边碳原子上, 即在 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 25 位上, 和取代基 $(X-R)_{m_1}$ 和 $(Y)_{n_1}$ 存在于化合物 III 的周边碳原子上, 即在 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 27, 28, 29, 30, 31, 32 和 36 位上。

该近红外荧光化合物优选共价键连到选自下面基团的部分上: $AlCl$ 、 $AlBr$ 、 AlF 、 $AlOH$ 、 $AlOR_5$ 、 $AlSR_5$ 、 $Ge(OR_6)_2$ 、 $GaCl$ 、 $GaBr$ 、 GaF 、 $GaOR_5$ 、 $GaSR_6$ 、 Mg 、 $SiCl_2$ 、 SiF_2 、 $SnCl_2$ 、 $Sn(OR_6)_2$ 、 $Si(OR_6)_2$ 、 $Sn(SR_6)_2$ 、 $Si(SR_6)_2$ 和 Zn 。

酞菁和萘菁是优选的近红外荧光团, 尤其是在对 UV 光或日光需要稳定性的地方是需要的。

在上述定义中, 术语“烷基”用来表示含有 1-12 个碳原子的直链或支链的烃基团。

在术语低级烷基, 低级烷氧基, 低级烷硫基, 低级烷氧基羰基, 低级链烷酰基和低级链烷酰氧基中, 该基团的烷基部分含有 1-6 个碳原子并且可以是直链或支链。

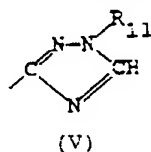
术语“环烷基”用来表示含有 3-8 个碳原子, 优选 5-7 个碳原子的环状脂肪族烃基团。

上述定义基团的烷基和低级烷基部分可以含有另一种或多种选自羟基、卤素、羧基、氰基、 C_1-C_4 -烷氧基、芳基、 C_1-C_4 -烷硫基、芳硫

基、芳氧基、 C_1-C_4 -烷氧基羰基或 C_1-C_4 -链烷酰氧基的基团。

术语“芳基”包括含 6-18 个碳原子的碳环芳香基团，优选苯基和萘基，和由一个或多个选自下面取代基取代的这样的基团：低级烷基、低级烷氧基、卤素、低级烷基硫基、 N (低级烷基)₂、三氟甲基、羧基、低级烷氧基羰基、羟基、低级链烷酰基氨基、低级烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、环烷基磺酰基氨基、低级链烷酰氧基、氰基、苯基、苯基硫基和苯氧基。

术语“杂芳基”用来表示单或双环杂芳香基团，其含有至少一个选自氧、硫和氮杂原子或这些杂原子的组合。合适的杂芳基的例子包括：噻唑基、苯并噻唑基、吡唑基、吡咯基、噻吩基、咪唑基、噻二唑基、噁二唑基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、吡啶基、嘧啶基和三唑基。这些杂芳基可以含有与上面列出的芳基可能的取代基相同的取代基。术语“三唑”也包括下面结构 V 和其混合的异构体，



其中 R_{11} 是氢或选自低级烷基和用 1 个或 2 个选自羟基、卤素、羧基、低级烷氧基、芳基、氰基、环烷基、低级链烷酰氧基或低级烷氧基羰基取代的低级烷基。

术语“链烯基和链炔基”用来表示具有 3-8 个碳原子并且分别含有至少 1 个碳-碳双键和 1 个碳-碳三键的脂肪烃部分。

术语“卤素”通常包括溴、氯、氟和碘。

术语“取代的烷基”用来表示含有 1-12 个碳原子并且含有 1 或 2 个选自羟基、卤素、羧基、氰基、 C_1-C_4 烷氧基、芳基、 C_1-C_4 烷基硫基、芳基硫基、芳氧基、 C_1-C_4 烷氧基羰基、或 C_1-C_4 链烷酰氧基取代基的直链或支链烃基。

术语“取代的氨基甲酰基”用来表示具有式 $-CONR_{12}R_{13}$ 的基团，其中 R_{12} 和 R_{13} 选自未取代或取代的烷基、链烯基、链炔基、环烷基、芳基、或杂芳基。

术语“取代的氧磺酰”用来表示具有式 $-SO_2NR_{12}R_{13}$ 的基团，其中 R_{12} 和 R_{13} 如上面的定义。

术语“亚烷基”表示二价的 C_1-C_{12} 脂肪族烃部分，其或者是直链

或者是支链，或者是未取代的或者是一个或多个选自低级烷氧基、卤素、芳基、或芳氧基取代的。

术语“酰基”表示式 $R^0C(O)-O-$ 的基团，其中 R^0 优选是 C_1-C_{10} 烷基部分。术语“烷基磺酰基”表示式 R^0SO_2- 的基团，其中 R^0 如用于酰基的定义。

优选的 $-X-R$ 基团包括列于下面表 I 的那些基团。

表 1
典型的-X-R 基团

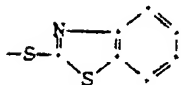
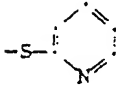
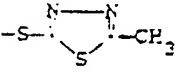
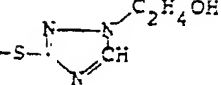
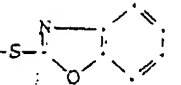
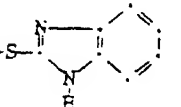
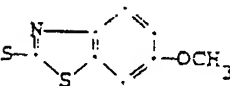
5	<u>-X-R</u>	<u>-X-R</u>
10	$-\text{OCH}_3$	
15		
20	$-\text{OC}_4\text{H}_9-n$	
25		
30	$-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	
35		
40	$-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}-n$	
45		
50	$-\text{SCH}_3$	
55		
60	$-\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$	
65		
70		
75	$-\text{SC}_8\text{H}_{17}-n$	
80		

表 1 (续)
典型的-X-R基团

	-X-R	-X-R
5	$\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9\text{-n}$	$\text{-S-}\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}\text{-CO}_2\text{CH}_3$
10		
15	$\text{-OCH}_2\text{CH=CH}_2$	$\text{-S-}\begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array}\text{-OCH}_3$
20		
25	$\text{-OCH}_2\text{CH=CH-CH}_3$	$\text{-Te-}\begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array}\text{-CH}_3$
30		
35	$\text{-SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{-Se-}\begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array}$
40	$\text{-SCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{-OCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-COOH}$
45	$\text{-OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	$\text{-OC}_6\text{H}_4\text{-4-CH}_2\text{COOH}$
50		
55	$\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$
60	$\text{-NHC}_6\text{H}_5$	$\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$
65	$\text{-N}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{-O-C}_6\text{F}_5$
70	$\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	$\text{-OC}_6\text{H}_4\text{-4-Cl}$
75		
80	$\text{-NHC}_6\text{H}_{11}$	$\text{-O-}\begin{array}{c} \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \end{array}$
85		

表 1 (续)
典型的-X-R基团

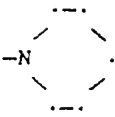

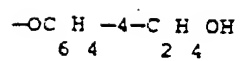
	<u>-X-R</u>	<u>-X-R</u>
5		
10		
15		
20	-OC H 6 5	-O(CH CH O) H 2 2 2
25	-OC H -4-COOH 6 4	-S(CH CH O) H 2 2 2
30	-SC H -4-COOH 6 4	-O(CH CH O) H 2 2 4
35	-OC H -3,5-diCOOH 6 3	-O(CH CH O) CH 2 2 3 3
40	$\text{-OC H -3,5-diCO CH}$ 6 3 2 3	-O(CH CH O) C H 2 2 2 6 5
45	-SC H -2-COOH 6 4	-NH(CH CH O) H 2 2 2
50	-SC H -3-CO CH 6 4 2 3	

表 1 (续)
典型的-X-R基团

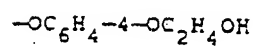
-X-R

-X-R

5



10



15

20

25

30

35

在上面化合物中，应该认识到：该结构必须带有至少一个聚酯反应基团以便允许该化合物掺入进该聚合组合物中和通过共价键键连。

没有将近红外荧光化合物掺入其中的水可分散的聚合物描述于美国专利号 3734874; 3779993; 3828010; 3546008; 4233196; 和 4435220 中，这些文献引入本文作为参考。

本发明的聚合物多半是水可分散的，因为当其与水混合时它们形成静电稳定的胶体。该胶体粒径根据聚合物组成变化，但通过光衍射研究和透射式电子显微镜（对新鲜膜的研究）表明其直径基本上是 200 - 800Å。该含水胶体分散液在 0.1 - 99.9℃ 的温度范围显示出最小的固体材料随时间的沉淀，因为颗粒密度和粘度（当浓度低于 30% 时非常类似于水）之间的关系是这样的，即，以布朗运动表示的热能足以保持颗粒悬浮在水中。

当在 25℃ 用每 100ml 由 60 重量份苯酚和 40 重量份四氯乙烷组成的溶剂中的 0.25g 聚合物测定时，该水可分散的聚酯的比浓对数粘度至少是 0.1dL/g，优选 0.28 - 0.38dL/g。

含磺酸盐的水可分散的线性聚合物包括：聚酯包括聚酯-酰胺，其由（1）一种或多种二羧酸和（2）一种或多种二元醇或一种或多种二元醇和一种或多种二胺组合的重复、交替残基组成，其中在上述定义中，摩尔百分数是按 100%（摩尔）二羧酸残基和 100%（摩尔）二元醇或二元醇和二胺残基计的。另外，该聚合物可以包括具有混合官能度单体例如羟基羧酸、氨基羧酸和/或氨基链烷醇的残基。因此可以将该近红外荧光（NIRF）化合物掺入到该聚酯中，只要该 NIRF 有 1 个，或优选 2 个聚酯反应基团（例如羟基、羧基等）存在就行。

组分(i)的残基可以从一种或多种二羧酸或其形成酯的衍生物例如二烷基酯、双（羟基烷基）酯、酰基氯，或在某些情况下酸酐得到。组分(ii)的磺酸盐基团可以是碱金属磺酸盐例如锂、钾或优选磺酸钠基团，或者铵或取代铵磺酸盐。

优选的水可分散的聚合物的比浓对数粘度为 0.28 - 0.38dL/g 并且由下面组分组成：

(i) 二酸单体残基，包括 75 - 84%（摩尔）的间苯二酸单体残基和 16 - 25%（摩尔）的 5-钠磺基间苯二酸单体残基；和

(ii) 二元醇残基，包括 45 - 60%（摩尔）二乙二醇单体残基和 40

- 55% (摩尔) 乙二醇、1,4-环己烷二甲醇单体残基或其混合物。

这些水可分散的聚合物的具体例子是可从 Eastman Chemical Company 以丸片形式 (EASTMAN AQ 29S 聚合物、EASTMAN 38S 聚合物和 EASTMAN 55S 聚合物) 和以水分散液形式 (EASTMAN AQ 29D 聚合物、EASTMAN 38D 聚合物和 EASTMAN 55D 聚合物) 得到。由于存在 5-磺基间苯二酸单体残基, 所以这些聚酯显示出分散在水中。

优选地, 上面的水可分散的聚酯含有一些聚(乙二醇)以有助于其水分散性。当使用一些聚(乙二醇)时, 磺基单体的含量可以降低, 这有助于灵活配制该聚酯。

该聚酯的水可分散性与聚(乙二醇)的重量百分数和磺基单体的摩尔百分数有关。因此, 如果其中一个含量相对较低, 那么另一个就应该相对较高以便维持足够的分散性。

在最初反应加料时不需要存在聚(乙二醇), 因为聚(乙二醇)可以从分解产物原地形成并且被掺入进聚酯链中。例如, 人们熟知的是: 在这样的反应中原地形成二乙二醇。

在本发明的优选形式中, 该聚酯含有式 $\text{H}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 的聚(乙二醇)重复单元, 其中 n 是 2-500 的整数。 n 值优选是 2-20。如果使用的話, 这样调节该聚酯中的 n 值和聚(乙二醇)的摩尔百分数, 使得在所述范围内的聚(乙二醇)摩尔百分数与在所述范围内的 n 量成反比。这样, 当该摩尔百分数高时, n 值就低。另一方面, 如果该摩尔百分数低, 那么 n 值就高。因此, 显然聚(乙二醇)的重量百分数(摩尔百分数和分子量的乘积)是一个重要的考虑条件, 因为该共聚酯的水分散性随在该共聚酯中聚(乙二醇)的重量百分数降低而降低。例如, 如果聚(乙二醇)的重量太低, 那么该共聚酯的水分散性可能不够。此外, 优选这样调节聚(乙二醇)的重量百分数使得它与双功能磺基单体的摩尔百分数成反比, 因为该共聚酯的水分散性是磺基单体摩尔百分数和聚乙二醇重量百分数两者的函数。

合适的聚(乙二醇)的例子包括相对高分子量聚乙二醇, 其某些可以名称 CARBOWAX, 由 Union Carbide 购得。二乙二醇也是特别合适的。

用于制备共聚酯的其它有用的二元醇包括: 脂族、脂环族和芳基烷基二元醇。这些二元醇的例子包括: 乙二醇; 丙二醇; 1,3-丙二醇; 2,4-二甲基-2-乙基己烷-1,3-二醇; 2,2-二甲基-1,3-丙二醇; 2-乙基-2-丁

基-1,3-丙二醇; 2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇; 1,3-丁二醇; 1,4-丁二醇; 1,5-戊二醇; 1,6-己二醇; 2,2,4-三甲基-1,6-己二醇; 硫代乙二醇; 1,2-环己烷二甲醇; 1,3-环己烷二甲醇; 1,4-环己烷二甲醇; 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇; 和对-亚二甲苯二醇。

该聚酯的二羧酸组分优选自: 脂族二羧酸、脂环族二羧酸、芳香二羧酸或这些酸两种或多种的混合物。这样的二羧酸的例子包括: 琥珀酸; 戊二酸; 己二酸; 壬二酸; 癸二酸; 1,4-环己烷二羧酸; 邻苯二酸; 对苯二酸; 间苯二酸。对苯二酸和间苯二酸优选作为该聚酯的羧酸组分。

应该理解在术语“二羧酸”中包括使用这些酸的相应的酸酐、酯和酰基氯。

该聚酯的双官能磺基单体组分可以为二羧酸或其含有金属磺酸盐基团的酯、含有金属磺酸盐基团的二元醇或含有金属磺酸盐基团的羟基羧酸。该磺酸盐的金属离子可以是 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 等。当使用一价碱金属离子时, 得到的聚酯较不容易用冷水分散和较容易用热水分散。当使用二价或三价金属离子时, 得到的聚酯一般不容易用冷水分散, 但较容易分散在热水中。可以这样制备该聚酯, 例如使用磺酸钠盐和胶乳并通过离子交换用不同的离子置换该离子, 由此改变聚合物的特性。该双官能单体组分也称为双官能磺基单体并且在下文中进一步描述。

有利的双官能磺基单体组分是其中将磺酸盐基团连接到芳香酸核例如苯、萘、联苯、氧联苯、磺酰基联苯或亚甲基联苯核上的那些。通过使用磺基邻苯二酸、磺基对苯二酸、磺基间苯二酸、4-磺基萘-2,7-二羧酸和它们的酯得到了优选的结果。

当该双官能磺基单体组分是 5-钠磺基-间苯二酸或其酯并且该二元醇是乙二醇或 1,4-环己烷二甲醇与二乙二醇的混合物时得到了特别优异的结果。

组分 B 是润湿剂或粘合剂, 包括水溶性的并具有足够粘度以提供打印机和底物用油墨所需性质的任何润湿剂或粘合剂。合适的润湿剂和粘合剂的例子包括: 乙二醇、丙二醇、丁二醇、丙三醇、 M_n 在 200-10000 之间的式 $\text{H}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 的聚乙二醇; M_n 为 250-5000 的聚(乙二醇)甲醚; 聚乙烯醇, 聚乙烯吡啶, 和聚乙烯吡咯烷酮和其混合物。所述的润湿剂优选自: 乙二醇、丙二醇、丁二醇、丙三醇、其中 n 是 2-6 的式 $\text{H}-(\text{OCH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 的聚乙二醇和其混合物。

术语低级脂肪醇通常包括：甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、乙二醇单 $C_1 - C_2$ 烷基醚和其混合物。

也可以加入各种添加剂。合适的添加剂包括：表面活性剂、表面活性试剂、消泡剂、腐蚀抑制剂和生物杀伤剂。

优选的表面活性试剂或表面活性剂是含有聚烯化氧部分的非离子型表面活性剂。通过将块属二元醇乙氧基化，例如乙氧基化的四甲基癸块二醇 (Surfynol 465, 由 Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA 18195 提供) 得到一类特别优选的非离子表面活性剂。

术语“生物杀伤剂”用来描述各种用于防止或控制各种真菌在长时间所处的油墨组合物中生长的抗真菌化合物。优选的生物杀伤剂是 1,2-苯并异噻唑啉-3-酮 (Proxel[®] GXL, ICI Americas Inc., Wilmington, Delaware 19897)。

将腐蚀抑制剂加入到油墨配方中以便抑制或降低喷墨打印机金属零件，特别是喷管/喷嘴的腐蚀。优选的一类腐蚀抑制剂是 1H-苯并三唑类并且 1H-苯并三唑本身就是优选的腐蚀抑制剂 (Cobratec 99, PMC Specialties, Cincinnati, OH)。

本发明提供了用于喷墨打印看不见的清晰近红外荧光记号的含水油墨配方，其克服了现有油墨的缺点。本发明的油墨对于打印看不见的、在该处需要接着检测或识别的记号例如在各种多孔或半多孔底物（例如纸张或纸制品）上的条码是特别有用的。该看不见记号可以在白色或彩色的背景上。

当其暴露于红外辐射时，由此形成的油墨和记号具有非常重要的荧光性质。用近红外辐射检测器检测该发射的光，使将形成膜的聚合物组合物涂覆其上的物品有看不见的“记号”或“标记”。

根据现有技术，含有共聚的近红外荧光团的磺基聚酯/酰胺可以用于配制合适的具有良好稳定性的用于喷墨打印的油墨是令人意想不到的，该油墨可以用来记号或标记各种底物以用于识别/鉴定目的，该结果是特别令人意想不到的，因为由于聚集染料的最大吸收波长显著地向较低值方向移动，所以配制进溶剂基油墨中的单体近红外荧光团在所需要波长处损失很多（光）吸收。该聚集染料大大地降低了荧光性质。

下面实施例进一步说明本发明的实践。本文中给出的比浓对数粘度是在 25℃，每 100ml 由 60 重量份苯酚和 40 重量份四氯乙烷组成的溶

剂用 0.25g 聚合物测定的。本文中涉及的重均分子量 (M_w) 和数均分子量 (M_n) 值是通过凝胶渗透色谱法 (gpc) 测定的。

实施例 1

将组分 I-VII 加入到 500ml 装有真空出口、搅拌器、冷凝器出口和氮气进口的园底烧杯中。

- I 81.77g(0.421m) 间苯二酸二甲基酯
- II 24.80g(0.0837m) 5-磺基间苯二酸二甲基酯
- III 44.11g(0.416m) 乙二醇
- IV 34.07g(0.236m) 1,4-环己烷二甲醇
- V 0.75g(0.0088m) 无水乙酸钠
- VI 100ppm 的 Ti 催化剂, 为异丙氧化钛
- VII 0.28g(3.6×10^{-4} m) 红外荧光化合物 - $\text{NcSi}(\text{OH})_2$ [Wheller 等人, J. A. C. S. Vol. 106, No. 24, 1984, pp 7404-7410] (Nc =naphthalocyanine)。

将该烧杯和其中的东西浸泡在 200℃ 的 Belmont 金属浴中并搅拌 1.0 小时同时在反应混合物上吹扫氮气。用 5 分钟将该浴温度升高到 220℃ 并保持在 220℃ 2.0 小时。为了完成缩聚反应, 将反应混合物温度升高到 250℃, 使用真空以便将压力降低到 0.5mmHg, 并在 250℃ 继续加热 20 分钟。使用 Wiley 研磨机研磨以便通过 2mm 筛的所得聚合物的比浓对数粘度 (I. V.) 为 0.275, 重均分子量 (M_w) 为 14867, 数均分子量 (M_n) 为 3848, 多分散性 (M_w/M_n) 为 3.86, 玻璃转化温度 (T_g) 为 48.4℃ 并且含有约 0.2% (重量) (2000ppm) 的近红外荧光团 (NIRF)。

实施例 2

将部分 (100g) 实施例 1 的水可分散的含磺基聚酯分批加入到 95℃ 的蒸馏水 (250ml) 中同时搅拌。搅拌该混合物直到完成该聚合物的分散, 然后冷却。含有约 29% (重量) 该水可分散的含磺基聚酯的该含水分散液的总重量是 343g, 在其中反应的 NIRF 为约 2000ppm。

实施例 3

将近红外荧光团 $\text{PcAl-OC}_6\text{H}_3\text{-3,5-二 CO}_2\text{CH}_3$ (0.7g, 9.36×10^{-4} m) (US5397819 的实施例 29) 与上面实施例 1 的组分 I-VI 混合并反应从而制备与实施例 1 中所述相同的缩合聚合物。这样制备的水可分散的含磺基的聚酯含有约 0.5% (重量) (5000ppm) 共聚在其中的 NIRF 化合物, 并在 Wiley 研磨机中研磨以便通过 2mm 的筛。该聚合物的 I. V. 为

0.293, Tg 为 52.6℃, Mw 为 16244, Mn 为 4510 和多分散性为 3.60.

实施例 4

将部分 (100g) 实施例 3 的聚合物分批加入到 95-100℃ 的蒸馏水 (250ml) 中同时搅拌. 搅拌该混合物直到完成分散, 然后冷却. 含有约 30% (重量) 水可分散的含磺基聚酯的该含水分散液的总重量是 337.5g, 在其中反应的 NIRF 为约 5000ppm.

实施例 5

使用 0.14g (1.8×10^{-4} m) 的相同红外荧光化合物-NcSi(OH)₂-重复实施例 1 从而得到含有约 0.1% (重量) (1000ppm) 近红外荧光团的聚合物. 该聚合物的 I. V. 为 0.268, Tg 为 49.2℃, Mw 为 15092, Mn 为 6582 和多分散性为 2.29.

实施例 6

将部分 (110g) 实施例 5 的聚合物分批加入到 95-100℃ 的蒸馏水 (275ml) 中同时搅拌. 搅拌该混合物直到完成分散, 然后冷却. 含有约 30% (重量) 水可分散的含磺基聚酯的该含水分散液的总重量是 365.5g, 该聚酯在其中反应的 NIRF 为约 1000ppm.

实施例 7

使用 0.7g (9.0×10^{-4} m) 的相同红外荧光化合物-NcSi(OH)₂-重复实施例 1 从而得到含有约 0.5% (重量) (5000ppm) 近红外荧光团的聚合物. 该聚合物的 I. V. 为 0.288, Tg 为 51.0℃, Mw 为 16372, Mn 为 4643 和多分散性为 3.52.

实施例 8

将部分 (100g) 实施例 7 的聚合物分批加入到 90-95℃ 的蒸馏水 (250ml) 中同时搅拌. 搅拌该混合物直到完成分散, 然后冷却. 含有约 30% (重量) 水可分散的含磺基聚酯的该含水分散液的总重量是 334.6g, 该聚酯在其中反应的 NIRF 为约 5000ppm.

实施例 9

将组分 I-VII 加入到 500ml 装有真空出口、搅拌器、冷凝器出口和氮气进口的圆底烧杯中.

I 116.78g(0.602m) 间苯二酸二甲基酯

II 35.40g(0.120m) 5- 钠磺基间苯二酸二甲基酯

III 63.07g(0.595m) 二乙二醇

IV 48.68g(0.338m) 1,4-环己烷二甲醇

V 0.98g(0.120m) 无水乙酸钠

VI 75ppm 的 Ti 催化剂, 为异丙氧化钛

VII 0.40g(5.3×10^{-4} m) 红外荧光化合物-PcAl-OC₆H₃-3,5-二-CO₂CH₃ (Pc = 酞菁)

[US5397819 实施例 29 的化合物]

将该烧杯和其中的东西浸泡在 200℃ 的 Belmont 金属浴中并搅拌 1.0 小时同时在反应混合物上吹扫氮气. 用 5 分钟将该浴温度升高到 220℃ 并保持在 220℃ 2.0 小时. 通过将反应混合物温度升高到约 250℃ 完成缩聚反应, 使用真空并将压力降低到 0.1mmHg, 和加热 15 分钟. 使用 Wiley 研磨机研磨以便通过 2mm 筛的所得聚合物的 I. V. 为 0.271, 重均分子量 (Mw) 为 14458, 数均分子量 (Mn) 为 7162, 多分散性 (Mw/Mn) 为 2.0, 玻璃转化温度 (T_g) 为 48.8℃ 并且含有约 0.2% (重量) (2000ppm) 的聚合物荧光团.

实施例 10

将部分 (150g) 实施例 9 的含磺基的水可分散的聚合物加入到 95 - 100℃ 的蒸馏水 (375ml) 中同时搅拌直到完成该聚合物的分散, 然后冷却. 含有约 29% (重量) 水可分散的含磺基聚酯的该含水分散液的总重量是 514.7g, 在其中反应的 NIRF 为约 2000ppm.

实施例 11

将 2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四-叔丁基 NcAlCl (5.0g, 0.005m) (US5397819 实施例 34 的产物), 5-羟基间苯二酸二甲酯 (1.05g, 0.005m) (Aldrich) 和吡啶 (200ml) 的混合物加热并在回流下搅拌总共 55 小时. 冷却后将该反应混合物浸在水 (500ml) 中. 通过过滤收集产物即 2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四-叔丁基 NcAl-OC₆H₃-3,5-二 CO₂CH₃, 用水洗涤并空气干燥 (收率 - 4.9g).

实施例 12

将实施例 9 的组份 I - VI 与上面实施例 11 的近红外荧光团 (0.4g, 3.4×10^{-4} m) 混合并进行如实施例 9 所述的聚合反应. 这样制备的水可分散的磺基聚酯含有约 2000ppm 的 NIRF 化合物, 其 I. V. 为 0.27, T_g 为 49.9℃, 重均分子量 (Mw) 为 13986, 数均分子量 (Mn) 为 4088, 多分散性为 3.42.

实施例 13

将部分 (150g) 实施例 12 的聚合物分批加入到 95 - 100℃ 的蒸馏水 (375ml) 中同时搅拌。继续搅拌直到完成该聚合物的分散, 然后将该混合物冷却。含有约 29.6% (重量) 聚合物的该含水分散液的总重量是 507.5g。

实施例 14

将实施例 9 的组分 I - VI 与近红外荧光团 2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-四苯氧基-Pc-Si(OC₆H₄-4-CO₂CH₃)₂ (0.4g, 3.3×10^{-4} m) (US5397819 实施例 24 的产物) 混合并进行如实施例 9 所述的聚合反应。这样制备的水可分散的磺基聚酯含有约 0.2% (重量) (2000ppm) 的 NIRF 化合物, 其 I. V. 为 0.24, Tg 为 49.5℃, 重均分子量 (Mw) 为 13591, 数均分子量 (Mn) 为 4391, 多分散性为 3.1。

实施例 15

将部分 (150g) 实施例 14 的聚合物分批加入到 95 - 100℃ 的蒸馏水 (375ml) 中同时搅拌。继续搅拌直到完成该聚合物的分散, 然后将该混合物冷却。含有约 29.7% (重量) 聚合物的该水分散液的总重量是 505g。

实施例 16

如上述实施例 7 制备 150g 含磺基的水可分散的聚酯 (其含有约 5000ppm 在其中反应的近红外荧光团 NcSi(OH)₂), 并将其分批加入到 95 - 100℃ 的蒸馏水中 (375ml) 同时搅拌。搅拌该混合物直到完成该聚合物的分散, 然后让其冷却。含有约 30% (重量) 聚合物的该含水分散液的总重量是 512.8g。

实施例 17

制备用于连续喷墨打印的 780nm 的 NIRF 油墨

通过使用中等剪切在 Cowels 溶解器中混合 25 分钟, 将组分 I - VII 混合以便制备含约 120ppm 近红外荧光团的 NIRF 油墨。

组 份数

分

I 8.00 份实施例 16 的含 29.0% (重量) 磺基聚酯的含水溶液, 该聚酯含 5000ppm 的 NcSi(OH)₂ 残基

II 6.80 份丙二醇

III 84.30 份去离子水

- IV 0.50 份 Surfynol 465 表面活性剂 (乙氧基化的四甲基癸炔二醇表面活性剂) (Air Products and Chemicals, Inc.)
- V 0.25 份 Surfynol 104 PG 消泡剂 (四甲基癸炔二醇和丙二醇的混合物) (Air Products and Chemicals, Inc.)
- VI 0.10 份 Proxel® GXL (30% (重量) 水溶液) 生物杀伤剂 (ICI Americas, Inc.)
- VII 0.05 份 腐蚀抑制剂 [50% (重量) 1H-苯并三唑 (PMC Spécialties) 在丙二醇中的溶液] 100.00 份

连续地通过深度过滤器 (超薄玻璃纤维过滤器)、从 Gelman Sciences 得到的 Versapor 3000 (3μ)、Versapor 1200 (1.2μ) 和 Versapor 800 (0.8μ) 真空过滤上述制备的组合物。这样制备的油墨的粘度为 1.0 厘泊, pH 为 6.72, 电导率为 437 微欧姆, 平均粒径为 0.018 微米 (μ), 表面张力为 30.53 dynes/cm。使用 Scitex 5100 喷墨打印机 (Scitex Digital Printing, Inc., Dayton, OH 45420-4099) 以高速在平白纸上打印看不见的 39 码的条码。

实施例 18

低粘度油墨

如实施例 17 只是使用 6.00 份组份 II, 84.35 份组份 III, 1.00 份组份 IV 和 0.50 份组份 V, 制备表面张力为 27.88 dynes/cm, 电导率为 517 微欧姆的油墨, 如实施例 17 使用该油墨成功地打印上看不见的条码。

实施例 19

制备用于连续喷墨打印的 680nm 的 NIRF 油墨

如实施例 17 所述, 通过使用中等剪切在 Cowels 溶解器/混合机中混合 22 分钟将组分 I-VII 混合然后过滤以便制备含约 120ppm 近红外荧光团的 NIRF 油墨。

组分 份数

- I 20.0 份实施例 10 的含 29.0% (重量) 磺基聚合物的含水溶液, 该聚合物含 2000ppm 的 $\text{PcAlOC}_6\text{H}_3-3,5\text{-二CO}_2\text{CH}_3$ 残基
- II 6.00 份丙二醇
- III 73.10 份去离子水
- IV 0.50 份 Surfynol 465
- V 0.25 份 Surfynol 104 PG

VI 0.10 份 Proxel® GXL (30% (重量) 水溶液)

VII 0.05 份腐蚀抑制剂[50% (重量) 1H-苯并三唑在丙二醇中的溶液]100.00 份

这样制备的油墨的粘度为 1.01cps, 表面张力为 32.97dynes/cm, 电导率为 513 微欧姆, 平均粒径为 0.015μ , pH 为 6.90, 和使用 ACS Sensor II 分光光度计 (Applied Color Sysytem) 测定可见光/近红外光吸收光谱在 679nm 处为最大吸收 (λ_{\max})。如实施例 17 所述在平白纸上成功地打印上条码。

实施例 20

类似实施例 19 只是使用 8.00 份实施例 4 的含 30% (重量) 磺基聚酯 (其含有 5000ppm 的 $\text{PcAlOC}_6\text{H}_3\text{-3,5-二 CO}_2\text{CH}_3$) 作为组份 I, 84.35 份组份 III, 1.00 份组份 IV 和 0.50 份组分 V 制备表面张力为 27.68dynes/cm 和电导率为 502 微欧姆的油墨。如实施例 17, 在平白纸上成功地打印上条码。

实施例 21

如实施例 19 所述只是使用 20.00 份实施例 13 的含 29.6% (重量) 磺基聚酯 (其含有 2000ppm 的 NIRF 化合物[2(3), 11(12), 20(21), 29(30)-四-叔丁基- $\text{NcAl-OC}_6\text{H}_3\text{-3,5-二 CO}_2\text{CH}_3$]) 的含水溶液作为组分 I 制备油墨。

实施例 22

如实施例 19 所述只是使用 20.00 份实施例 15 的含 29.7% (重量) 磺基聚酯 (其含有 2000ppm 的 NIRF 化合物[2(3), 9(10), 16(17), 23(24)-四苯氧基- $\text{PcSi(OC}_6\text{H}_4\text{-4-CO}_2\text{CH}_3)_2$]) 的含水溶液作为组分 I 制备油墨。

实施例 23

制备用于单喷嘴连续喷墨打印的 780nm 的 NIRF 油墨

通过使用中等剪切在 Cowels 溶解器/混合机中混合 25 分钟将组分 I-VI 混合, 然后通过一系列深度过滤器 (超薄玻璃纤维过滤器)、从 Gelman Sciences 得到的 Versapor 3000 (3μ)、Versapor 1200 (1.2μ) 真空过滤以便制备含约 120ppm 近红外荧光团的 NIRF 油墨。

组分 份数

I 8.0 份实施例 16 的含 29.0% (重量) 磺基聚酯的含水溶液, 该聚酯含 5000ppm 的 NcSi(OH)_2 残基

II 41.00 份丙二醇

III 41.90 份去离子水

IV 9.00 份正丙醇

V 0.05 份 Proxel® GXL (30% (重量) 水溶液) 生物杀伤剂

VI 0.05 份腐蚀抑制剂 (50%的 1H-苯并三唑在丙二醇中的溶液) 100.00 份

这样制备的油墨的粘度为 5.0cps, 表面张力为 34.5dynes/cm, 电导率为 123 微欧姆并且使用 Domino Codebox 2 打印机 (Domino Amjet, Inc., Gurnee, IL 60031) 成功地使其在平白纸上打印出看不见的记号。

实施例 24

制备按需滴加的鼓泡喷墨油墨 (670nm)

通过使用中等剪切的 Cowels 溶解器/混合机将组分 I-VI 混合 25 分钟得到含约 120ppm 近红外荧光团的 NIRF 油墨。

组分 份数

I 8.0 份实施例 4 的含 30.0% (重量) 磺基聚酯的含水溶液, 该聚酯含 5000ppm 的 $\text{PcAl-OC}_6\text{H}_3\text{-3,5-二 CO}_2\text{CH}_3$ 残基

II 45.00 份丙二醇

III 45.85 份去离子水

IV 1.00 份 Surfynol 465

V 0.10 份 Proxel® GXL (30% (重量) 水溶液)

VI 0.05 份腐蚀抑制剂 (50%的 1H-苯并三唑在丙二醇中的溶液) 100.00 份

这样制备的油墨的粘度为 5.0cps 并且使用按需滴加鼓泡喷墨打印机 Kodak Diconix 180Si Printer (Eastman Kodak Company, Rochester, New York 4650) 成功地使其在平白纸上打印条码从而得到看不见的记号。

实施例 25

制备按需滴加的鼓泡喷墨油墨 (780nm)

如实施例 24 所述只是组分 I 是 8.00 份实施例 8 的含 30.0% (重量) 磺基聚酯 (其含有 5000ppm 的 NcSi(OH)_2) 的含水溶液, 制备油墨并用于打印看不见的条码。该油墨的粘度为 4.5cps。

实施例 26

制备按需滴加的压电脉冲喷墨油墨

通过在中等剪切下混合 10 分钟然后通过重力过滤将组分 I-V 混合从而制备含约 180ppm 近红外荧光团的 NIRF 油墨。

组分 份数

- I 30.0 份实施例 2 的含 29.0% (重量) 磺基聚酯的含水溶液, 该聚酯含 2000ppm 的 $\text{NcSi}(\text{OH})_2$ 残基
- II 65.00 份丙二醇
- III 4.85 份正丙醇
- IV 0.10 份 Proxel® GXL (30% (重量) 水溶液)
- V 0.05 份腐蚀抑制剂 (50% 的 1H-苯并三唑在丙二醇中的溶液) 100.00 份

这样制备的油墨的粘度为 19.5cps, 表面张力为 36.63dynes/cm 并且对使用按需滴加的压电脉冲喷墨打印方法打印看不见的记号是有用的。

实施例 27

制备按需滴加的压电脉冲喷墨油墨

通过在中等剪切下混合 10 分钟然后通过重力过滤将组份 I - VII 混合从而制备含约 180ppm 近红外荧光团的 NIRF 油墨。

组分 份数

- I 30.0 份实施例 2 的含 29.0% (重量) 磺基聚酯的含水溶液, 该聚酯含 2000ppm 的 $\text{NcSi}(\text{OH})_2$ 残基
- II 50.00 份丙二醇
- III 10.00 份甘油
- IV 4.85 份去离子水
- V 5.00 份正丙醇
- VI 0.10 份 Proxel® GXL (30% (重量) 水溶液)
- VII 0.05 份腐蚀抑制剂 (50% 的 1H-苯并三唑在丙二醇中的溶液) 100.00 份

这样制备的油墨的粘度为 18.0cps, 表面张力为 37.04dynes/cm 并且对使用按需滴加的压电脉冲喷墨打印方法打印看不见的记号是有用的。

上面实施例中报道的粘度是使用 Shell Cup #2 Viscometer (Morcross Corporation, 255 Newtonville Ave., Newton, MA 02158) 以厘泊单位 cp 测定的。表面张力是使用 Surface Force Analyzer SFA-211 (Cahn Instrument, Inc., 16207 South Carmenita Rd., Cerritos, CA 90701) 以 Dynes/cm 测定的。平均粒径是使用 Microtrac-Ultrafine Particle Analyzer Model 9230-1-00-1 (Leads

and Northrup Co., Sunneytown Pike, North Wales, PA 19454) 以微米(μ)测定的, 电导率是使用 YSI Model 32 Conductance Meter(Yellow Springs Instrument Co., Inc., Scientific Division, Yellow Springs, OH 45387) 以微欧姆测定的。

实施例 28-9 和比较例

用实施例 24 的方法制备列于下面表 2 中的具有 2%, 10% 和 20% (重量) 含 NIRF 聚合物的油墨组合物。

表 2

组分	% 聚合物			
实施例 #	28	29	比较例 1	比较例 2
丙二醇	42.60	32.50	15.00	1.50
NIRF	6.70	33.40	50.00	66.70
Surfynol 465	1.00	1.00	1.00	1.00
DI 水	49.55	32.95	33.85	30.65
腐蚀抑制剂(50%)	0.05	0.05	0.05	0.05
Proxel GX1 (30%)	0.10	0.10	0.1	0.10
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
粘度(#2 shell cup in seconds)	14.5	15.5	15.0	15.0
粘度(cps)	4.7	5.5	5.0	5.0

用列于表 1 中的油墨填充 8 个 Kodak Diconix 180 Si 打印头(用每个油墨填充 2 个打印头)。以下面表 3 给出的时间间隔将每个打印头放进 Kodak Diconix 180 Si 打印机中。在 68°F 和 65% 相对湿度下进行打印。当不使用时, 在 68°F 和 65% 相对湿度下储存该打印头。如果该打印头不能打印, 那么通过压油墨软外壳直到油墨通过喷口灌注该打印头。然后用不起毛的布擦干净打印头并再试着启动。结果示于下面表 3 中。

表 3

实施例 #	%油墨中的聚合物	1 小时	3 天	10 天	20 天	34 天
28	2%	4	4	4	4	4
28	2%	4	4	4	4	4
29	10%	4	4	4	4	4
29	10%	4	4	4	4	4
比较例 1	15%	4	2	1	1	1
比较例 1	15%	4	2	1	1	1
比较例 2	20%	0	0	0	0	0
比较例 2	20%	0	0	0	0	0

0- 非常差; 粘附喷嘴; 不能喷墨打印

1- 差; 粘附喷嘴; 多次 (>3) 启动不能打印; 不能>1 次打印

2- 中等; 启动 3 次后全都喷墨打印

3- 良好; 启动 1-2 次后全都喷墨打印

4- 极好; 无需启动

具有类似于 US5336714 组成的油墨在任何时间间隔均不能打印。油墨喷嘴被粘附并且通过启动也不能够排出。然而, 令人意想不到的是, 本发明的油墨在整个试验期间均显示出极好的打印性。尽管本发明的油墨含有极低量的 NIRF (与 US5336714 相比为 1/100 - 1/2), 但该油墨仍然形成了可检测的荧光信号。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.